

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Fe _{1-x} Oの水素還元反応過程における表面原子構造変化
Title(English)	
著者(和文)	藤井貴浩
Author(English)	Takahiro Fujii
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9748号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:林 幸,西方 篤,矢野 哲司,沖本 洋一,多田 英司
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9748号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

鉄鋼製錬の高炉操業安定性に関わる反応であるウスタイト(Fe_{1-x}O)から鉄への還元反応機構の解明において、幅広い不定比性を持つ Fe_{1-x}O 相領域内の反応過程、特に反応過程における Fe_{1-x}O の表面原子構造の変化についての理解が重要である。 Fe_{1-x}O は鉄不足型の不定比化合物であり内部には Fe 欠陥クラスターが配列することが知られている。これらの独特な欠陥構造は表面構造にも影響を及ぼすと考えられ、過去行われた STM 観察において Fe_{1-x}O (001)表面上に不規則に位置する大きな窪み(depression)やメッシュ状に配列した小さな窪み(メッシュ構造)が表面欠陥構造として確認されている。さらに、メッシュ構造に関しては原子構造モデルとして隣接した2つの Fe 原子空孔が露出した構造が提案されている。本研究では、表面欠陥であると考えられる depression の形成原因を考察し、原子構造モデルを提案した。続いてメッシュ構造モデルや depression 構造モデルのエネルギー的安定性を第一原理計算により検討し、メッシュ構造が最も安定であることを明らかにした。さらに、表面原子欠陥が Fe_{1-x}O の還元反応に及ぼす影響として、メッシュ構造を持つ Fe_{1-x}O (001)表面における H_2 ガスの吸着サイトを推測し、メッシュ構造を囲む O 原子が吸着サイトである可能性が高いことを示した。また Fe_{1-x}O の水素還元実験を行い、走査型トンネル顕微鏡(STM)及び低速電子線回折(LEED)によって鉄核生成までの Fe_{1-x}O (001)表面の構造変化を観察し、ステップを持つ実際の Fe_{1-x}O (001)表面の還元・鉄核生成は、メッシュ構造等のテラス上の表面欠陥よりもステップ密度の影響を受けることを明らかにした。以下に各章の概要を示す。

第1章「緒言」では、 Fe_{1-x}O から鉄への還元反応機構の解明において、 Fe_{1-x}O の表面原子構造の変化についての理解が重要であり、メッシュ構造モデルやその他の可能な欠陥構造モデルのエネルギー的安定性及び表面欠陥構造が還元初期過程に与える影響について第一原理計算により明らかにする必要があること、また STM 及び LEED によって鉄核生成前後の表面構造変化を動的に捉えることが重要であることを指摘し、本研究の意義と目的について述べた。

第2章「 Fe_{1-x}O の(001)表面における depression の表面原子構造」では、depression の形成原因について考察した。depression は、メッシュ構造モデルでは説明できない。そこで、過去に得られた STM 像を詳しく観察した結果、正の試料バイアスで depression が確認される場所は負の試料バイアスでは連続した短い窪みが確認できることを明らかにした。この観察結果から depression が原子欠陥に起因する構造モデルである場合、1 個の Fe 原子を挟んで2 個の Fe 空孔が露出するモデルであると説明できる。一方で、depression が原子欠陥構造によるものではなく格子歪みに伴う電子状態密度差を反映している可能性もあり得る。

第3章「第一原理計算による Fe_{1-x}O (001)表面原子構造のシミュレーション」では、NaCl 型構造をとる FeO スラブモデルの(001)表面に Fe 原子空孔を導入することで、過去に行われた STM 観察結果の Fe 空孔密度を再現したモデルを作成し、第一原理に基づく構造計算を行った。その結果、 Fe_{1-x}O (001)表面において Fe 原子空孔が取る最も安定な欠陥構造はメッシュ構造であること、depression 構造モデルは単独では不安定な構造であることを明らかにした。さらに、Fe 欠陥を持たない NaCl 型 FeO の表面は Fe 原子が O 原子よりも表面側に位

置する逆ランプリング構造をとるが、Fe 原子空孔の導入により生じる構造緩和により、Fe 原子は表面側へ、O 原子はバルク内部へ移動し表面原子配列の凹凸が大きくなることを示した。

第 4 章「第一原理計算による $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(001)$ 表面への H_2 分子吸着サイトの推定」では、第 3 章で構造緩和を行ったメッシュ構造を持つ $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(001)$ 表面の上方に H_2 分子を 1 個配置したモデルを作成し、全原子を固定した状態で第一原理計算を行うことでエネルギー的に安定な H_2 ガス吸着サイトとなる可能性が高い原子サイトを推定した。その結果、 H_2 分子はメッシュ構造に引き寄せられ、メッシュ構造を囲む O 原子が吸着サイトとなる可能性が高いことを示した。

第 5 章「水素イオン照射による単結晶 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(001)$ 表面還元反応初期の構造変化」では、 Fe_{1-x}O の水素還元実験を行い鉄核生成に至るまでの $\text{Fe}_{1-x}\text{O}(001)$ 表面の構造変化を STM 及び LEED を用いて観察した。その結果、鉄核生成前の STM 観察においてテラス上のメッシュ構造の減少及び depression の増大を、LEED 観察において (2×2) 長周期構造の出現を確認し、これらの構造変化は還元に伴う O 原子欠陥の生成によるものと推測した。還元が進行するとステップが高密度化し、高密度化したステップ上に鉄核が生成することを、さらに還元が進行するとテラス上にも鉄核が生成することを確認した。以上から、 H_2 ガスによる還元・鉄核生成は、テラス上の表面欠陥構造よりもステップ密度の影響を受けやすいと結論付けた。

第 6 章「結言」では、本研究の総括を行った。